

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-120912

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

---

(51)Int.Cl.

H01B 1/06  
C08K 3/24  
C08K 5/06  
C08L 71/02  
C08L 71/02

---

(21)Application number : 03-284380

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1991

(72)Inventor : SATO YOSHIKO  
UEMACHI YASUSHI  
TONOMURA TADASHI  
TAKEYAMA KENICHI

---

## (54) SOLID POLYELECTROLYTE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a solid polyelectrolyte having high ion conductivity at a room temperature so as to stabilize electrochemical elements for a primary battery a secondary battery, a capacitor and the like.

CONSTITUTION: A solid polyelectrolyte is composed of mixture of a high polymer, whose principal chain, having a side chain of a polyalkylene oxide structure, is a vinyl polymer, alkali metallic salt, and high boiling point liquid. Stable construction is caused by using polyethylene oxide dimethylether, and the like, which alkali metal is dissolved in, and hardly vaporizes at an operation temperature. It is also possible to obtain the solid polyelectrolyte, having high dissociation ability of the alkali metallic salt. and high ion conductivity.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The macromolecule (1) which has a side chain, and the solid polymer electrolyte characterized by mixing an alkali-metal salt (3) with a high-boiling point liquid (2).

[Claim 2] The solid polymer electrolyte according to claim 1 characterized by the structure of a principal chain being the polymer of a vinyl compound.

[Claim 3] The solid polymer electrolyte according to claim 1 characterized by the structure of a side chain being polyalkylene oxide structure.

[Claim 4] The solid polymer electrolyte according to claim 1 with which the alkylene oxide frame of the side chain of a giant molecule (1) is characterized by methoxy-izing the end by the homopolymer of ethyleneoxide or propylene oxide, and both copolymer.

[Claim 5] The solid polymer electrolyte according to claim 1 characterized by the number of repeat units which a high-boiling point liquid (2) is polyethylene oxide wood ether or wood ether of polypropylene oxide, and becomes from oxyethylene or oxypropylene being 4 to 15.

[Claim 6] The solid polymer electrolyte according to claim 1 characterized by the number of repeat units which a high-boiling point liquid (2) is wood ether of the random copolymer of ethyleneoxide and propylene oxide, and becomes from oxyethylene or oxypropylene being 4 to 15.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention can be used about a giant-molecule solid electrolyte as electrolytes for electrochemistry components, such as a primary cell, a rechargeable battery, a capacitor, and an electrochromic display device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the liquid has been used as an electrolyte of electrochemistry components, such as a primary cell, a rechargeable battery, a capacitor, and an electrochromic display device.

[0003] However, a liquid spill occurs and the electrolyte of a liquid has the fault which lacks in prolonged dependability.

[0004] On the other hand, if a solid electrolyte does not have such a fault and it is used for the above-mentioned various electrochemistry components, while simplification of manufacture of a component can be attained, a component's own small and lightweight-ization can be attained, and it becomes possible to be able to offer a reliable component by liquid spill-proof nature further. For this reason, the researches and developments to a solid electrolyte are done actively.

[0005] Conventionally, it can divide roughly into three, an inorganic system ingredient, a multicomputer system ingredient, and an organic system ingredient, as a solid electrolyte with which researches and developments are done. As an inorganic system ingredient, they are a silver iodide,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , beta-alumina, and RbAg 4I5. The tungstophosphoric acid etc. is known. However, an inorganic system ingredient is difficult to produce a film in the configuration of arbitration or to fabricate in many cases. Furthermore, a raw material is expensive. In order to obtain sufficient ion conductivity, there are many for which temperature higher than a room temperature is needed. Such a fault poses a practical problem.

[0006] In order to abolish the fault on film production of this inorganic system ingredient, the compound-ized approach with resin is proposed (JP,63-78405,A etc.). This approach also has an ion conductivity destabilizing factor from the exfoliation in which the interface between inorganic materials originates in external stress.

[0007] As an ingredient which improves the above-mentioned fault, an organic system ingredient attracts attention and is studied. It consists of electrolyte salts which serve as a macromolecule used as a matrix, and a carrier as an organic system ingredient. Since it was reported that polyethylene oxide (PEO) and an alkali-metal salt form a crystalline complex, and, as for those systems, show high ion conductivity, research of solid polymer electrolytes, such as PEO, propylene oxide, polyethyleneimine, poly epichlorohydrin, and polyphosphazene, has been done actively. As compared with an inorganic system ingredient, the solid polymer electrolyte of such an organic system ingredient is lightweight, has flexibility and a high energy consistency, and has the ingredient [ itself ] film workability. Maintaining such an outstanding property, in order to obtain the macromolecule polyelectrolyte which has high ion conductivity, research is done actively.

[0008] As contents by which the conventional proposal is made, there is an approach using the macromolecule of the shape of an above-mentioned straight chain as a solid electrolyte. Ion uses a diffusion transportation \*\*\*\* phenomenon by the ion which dissociated this approach into the matrix macromolecule making and carrying out the solvation of the oxygen ( $-\text{O}-$ ) and the meeting object in a polymer, and impressing electric field, repeating a meeting and dissociation. At this time, ion changes local arrangement of the macromolecule chain by the thermal motion of a macromolecule, and is conveyed. Therefore, a macromolecule should just choose what has a low glass transition temperature. However, near a room temperature is a crystallizing point and these straight chain-like macromolecules have become the cause that ion conductivity falls.

[0009] In a solid polymer electrolyte, in order to realize high ion conductivity at a room temperature, it is needed to make an amorphous field exist. As this approach, the approach (JP,63-55811,A) of constructing a bridge by alkylene diisocyanate in a polyoxyalkylene glycerol and the approach of constructing a bridge by tolylene diisocyanate are proposed.

[0010] Moreover, using the bridge formation resin by copolymerization of the polyoxyalkylene which had a reactant double bond in both ends, and Pori (methoxy oxy-alkylene) which had a double bond in the piece end is also proposed.

[0011] Furthermore, independent or the systems which mixed the mixed solvent and promoted dissociation of an alkali-metal salt and migration of ion, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, a sulfolane, and gamma-butyrolactone, are also proposed all over the network by the reaction of a bifunctional giant molecule and the giant molecule of monofunctional nature.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the copolymer of a compound with such a reactant double bond, since a limit of movement of an oxy-alkylene chain took place according to the point constructing a bridge or the structure of a principal chain which carried out the polymerization, high ion conductivity could not obtain, and there was a fault that a mechanical strength was hard to be obtained.

[0013] Moreover, the isocyanate used as the bridge formation approach has high reactivity, and if neither management of moisture nor management of own activity of isocyanate to be used is performed at the time of ingredient preparation, it is difficult [ it ] to realize a reproducible bridge formation condition. Furthermore, when an urethane bridge formation object was used for a cell, the technical problem that a lifting solid polymer electrolyte applied [ the active hydrogen under urethane bond ] decomposition and cutting to stability according to electrochemical reaction occurred.

[0014] By the system which furthermore mixed the solvent, when a solvent slipped out out of a matrix, the technical problem that the property as an electrolyte changed occurred.

[0015] The purpose of this invention cancels the above-mentioned fault, and handling is easy at the time of manufacture, and it aims at having high ion conductivity at a room temperature, and offering a stable solid polymer electrolyte.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, this invention has the configuration with which the high-boiling point solvent which dissolved the alkali-metal salt in the macromolecule with the side chain which consists of the principal chain and the Pori (alkylene oxide) structure of vinyl polymer is held. A polyoxyalkylene part is made into oxyethylene, the homopolymer of oxypropylene, or both random copolymer, and is suppressing crystallization of an oxy-alkylene part.

[0017] Moreover, although the number of repeat units which is polyethylene oxide wood ether, polypropylene oxide wood ether, or wood ether of the random copolymer of ethyleneoxide and propylene oxide, and consists of oxy-alkylene as a high-boiling point solvent to mix is 4 to 15, at least one kind is chosen from inside, and it is held in the amount compound of macromolecules which has the network structure.

[0018]

[Function] It is possible for a mechanical strength to be secured by using vinyl polymer as a principal chain, for you to give the high-boiling point solvent and compatibility which dissolved the alkali-metal salt according to the Pori (oxy-alkylene) structure of a side chain, and for a solvent to make it hold. Moreover, since the Pori (oxy-alkylene) chain of a side chain is the structure in which segmental motion is possible, ionic conduction is helped. Furthermore, a high-boiling point solvent takes a macromolecule chain and microfacies isolation construction, and dissolves, and \*\*\*\* of migration of ion can secure it enough by forming the continuous phase of a solvent part.

[0019] Furthermore, crystallization at low temperature is suppressed by making into oxyethylene, the homopolymer of oxypropylene, or both random copolymer the polyalkylene oxide wood ether mixed as the polyoxyalkylene part and high-boiling point solvent of a macromolecule, respectively, and ion conductivity improvement is possible.

[0020]

[Example] Hereafter, an example is stated to a detail.

[0021] (Example 1) The dioxane and the ethanol mixed solution which dissolved graft-copolymer (Mw: 300,000) 10g and trifluoro methansulfonic acid lithium 2g which has the structure which added polyethylene oxide in the hydroxyl group of the block copolymer of styrene and hydroxystyrene were adjusted, and polyethylene oxide

wood ether 20g of molecular weight 200 was mixed further. It cast on Ti foil and the solvent was removed over 8 hours by the 80-degree C vacuum dryer. Thus, the film of the shape of a solid-state with a thickness of 100 micrometers was created. Actuation was performed in the argon air current and the effect of oxygen and moisture was suppressed.

[0022] Thus, Ti was measured for the electric conductivity of the obtained film (thickness: 100 micrometers) as an electrode, and electric conductivity called  $1.5 \times 10^{-3}$  S/cm was obtained in 25 degrees C. Furthermore in -20 degrees C, the value of  $2 \times 10^{-4}$  S/cm was acquired. The mechanical strength of this film showed tensile strength  $20 \text{ kg cm}^{-2}$ .

[0023] Moreover, reduction of the weight of Ushiro who saved with the 60-degree C thermostat for 20 hours was not accepted, and the electric conductivity in 25 degrees C did not change, either.

[0024] (Example 2) The dioxane and the ethanol mixed solution which dissolved graft-copolymer (Mw: 200,000) 10g and trifluoro methansulfonic acid lithium 2g which has the structure which added the random copolymer of ethyleneoxide and propylene oxide in the hydroxyl group of the block copolymer of styrene and vinyl alcohol were adjusted, and wood ether 20g of the random copolymer of the ethyleneoxide of molecular weight 230 and propylene oxide was mixed further. It cast on Ti foil and the solvent was removed over 8 hours by the 80-degree C vacuum dryer. Thus, the film of the shape of a solid-state with a thickness of 150 micrometers was created. Actuation was performed in the argon air current and the effect of oxygen and moisture was suppressed.

[0025] Thus, Ti was measured for the electric conductivity of the obtained film (thickness: 150 micrometers) as an electrode, and electric conductivity called  $1 \times 10^{-3}$  S/cm was obtained in 25 degrees C. Furthermore in -20 degrees C, the value of  $1 \times 10^{-4}$  S/cm was acquired. The mechanical strength of this film is tensile strength.  $30 \text{ kg cm}^{-2}$  were shown.

[0026] Moreover, reduction of the weight of Ushiro who saved with the 60-degree C thermostat for 20 hours was not accepted, and the electric conductivity in 25 degrees C did not change, either.

[0027]

[Comparative Example(s)] 10g Pori Dimethacrylate ester (Oxyethylene) (oxyethylene unit number : 9, molecular-weight:536, Shin-Nakamura Chemical), 30g Pori (methoxy oxyethylene) methacrylic ester (the number of oxyethylene units: 9, molecular-weight:468, Shin-Nakamura Chemical), and a 2g trifluoro methansulfonic acid lithium Polyethylene oxide wood ether 20g of the dissolved molecular weight 200 was mixed, and 0.2g of benzyl dimethyl ketals which are a photosensitizer was added, it dissolved, 0.2g per circle with a diameter of 20mm was slushed on the titanium foil, ultraviolet rays were irradiated, and the polymerization reaction was performed. Actuation was performed in the argon air current which is inert gas, and suppressed the effect of oxygen and moisture.

[0028] Thus, Ti was measured for the electric conductivity of the obtained film (thickness: 200 micrometers) as an electrode, and electric conductivity called  $1 \times 10^{-3}$  S/cm was obtained in 25 degrees C. Furthermore in -20 degrees C, the value of  $6 \times 10^{-4}$  S/cm was acquired. The mechanical strength of this film showed  $15 \text{ kg cm}^{-2}$  with tensile strength.

[0029] Moreover, after saving with a 60-degree C thermostat for 20 hours, reduction of 10% of weight was. The electric conductivity in 25 degrees C became  $8 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0030]

[Effect of the Invention] By making the high-boiling point solvent which mixed the alkali-metal salt to the macromolecule which has the side chain which had oxy-alkylene structure as mentioned above hold, dissociative [ of ion ] and mobility can improve and the solid polymer electrolyte which has high ionic conductivity by leaps and bounds can be created. Therefore, it is suitable for the solid polymer electrolyte of electrochemistry components, such as a primary cell, a rechargeable battery, a capacitor, and an electrochromic display device.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-120912

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06		A 7244-5G		
C 0 8 K 3/24				
5/06				
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4 J		
	L Q E	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-284380	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月30日	(72)発明者	佐藤 佳子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	上町 裕史 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	外邨 正 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質

(57)【要約】

【目的】 本発明は、室温で高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質を作成し、一次電池、二次電池、コンデンサーなどの電気化学素子を安定化を図ることを目的とする。

【構成】 ポリアルキレンオキサイド構造の側鎖をもった主鎖がビニルポリマーである高分子とアルカリ金属塩と高沸点液体との混合系の構成からなる高分子固体電解質である。高沸点液体としてポリエチレンオキサイドジメチルエーテルなどの、アルカリ金属塩が溶解し、作動温度では気化し難いものを用いることによって安定な構成となる。また、アルカリ金属塩の解離性が高く、高いイオン電導度を有する高分子固体電解質が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】側鎖を有する高分子(1)と、高沸点液体(2)とアルカリ金属塩(3)とを混合したことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】主鎖の構造がビニル化合物の重合体であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】側鎖の構造がポリアルキレンオキサイド構造であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項4】高分子(1)の側鎖のアルキレンオキサイド骨格がエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドのホモポリマーおよび両者のコポリマーで末端がメトキシ化されていることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項5】高沸点液体(2)が、ポリエチレンオキサイドジメチルエーテルまたはポリプロピレンオキサライドジメチルエーテルであり、オキシエチレンまたはオキシプロピレンからなる繰り返しユニット数が4から15であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項6】高沸点液体(2)が、エチレンオキサイドとプロピレンオキサライドのランダムコポリマーのジメチルエーテルであり、オキシエチレンまたはオキシプロピレンからなる繰り返しユニット数が4から15であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子固体電解質に関するもので、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子用電解質として利用できるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の電解質としては液体が用いられてきた。

【0003】しかしながら、液体の電解質は漏液が発生し、長期間の信頼性に欠ける欠点を有している。

【0004】一方、固体電解質はこの様な欠点はなく、前述の種々の電気化学素子に使用すると、素子の製造の簡略化を図れると同時に、素子自身の小型・軽量化を図れ、さらに耐漏液性で信頼性の高い素子を提供できることが可能となる。このため、固体電解質に対する研究開発が活発に行われている。

【0005】従来より、研究開発が行われている固体電解質としては無機系材料、複合系材料および有機系材料の三つに大別できる。無機系材料としては、ヨウ化銀、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\beta$ -アルミナ、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、リンタンゲステン酸などが知られている。しかし、無機系材料は任意の形状に製膜したり成形することが困難な場合が多い。さらに、原料が高価である。十分なイオン伝導

性を得るためには、室温より高い温度が必要となるものが多い。この様な欠点は、実用上の問題となる。

【0006】この無機系材料の製膜上の欠点をなくするため、樹脂との複合化する方法が提案されている(特開昭63-78405号公報など)。この方法も、無機材料相互の界面が外部ストレスに起因する剥離からイオン伝導性の不安定要因を有する。

【0007】上記の欠点を改良する材料として有機系材料が注目され研究されている。有機系材料としては、マトリックスとなる高分子とキャリアとなる電解質塩とから構成される。それらの系はポリエチレンオキサイド(PEO)とアルカリ金属塩が結晶性の錯体を形成して、高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来、PEO、プロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼンなどの高分子固体電解質の研究が活発に行われてきた。この様な有機系材料の高分子固体電解質は無機系材料に比較して、軽量で柔軟性、高エネルギー密度を有し、材料自体フィルム加工性を有している。この様な優れた特性を維持しつつ、高いイオン伝導性を有する高分子固体電解質を得るため研究が活発に行われている。

【0008】従来提案されている内容としては、前述の直鎖状の高分子を固体電解質として使う方法がある。この方法は、マトリックス高分子中へ解離したイオンはポリマー中の酸素(-O-)と会合体を作って溶媒和し、電界を印加することにより、イオンは会合と解離を繰り返しながら拡散輸送する現象を利用したものである。この時、イオンは高分子の熱運動による高分子鎖の局所的な配置を変化させ輸送される。従って、高分子はガラス転移温度の低いものを選択すればよい。しかしながら、これらの直鎖状高分子は室温付近が結晶化点であり、イオン伝導性が低下する原因となっている。

【0009】高分子固体電解質において、室温で高いイオン伝導性を実現するためには、アモルファス領域を存在させることが必要となる。この方法として、ポリオキシアルキレングリセリンをアルキレンジイソシアネートで架橋する方法(特開昭63-55811号公報)やトリレンジイソシアネートで架橋する方法が提案されている。

【0010】また、両末端に反応性二重結合を持ったポリオキシアルキレンと片末端に二重結合を持ったポリ(メトキシオキシアルキレン)の共重合による架橋樹脂を用いることも提案されている。

【0011】さらに、二官能性高分子と単官能性の高分子の反応によるネットワーク中にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの単独または混合溶媒を混合してアルカリ金属塩の解離とイオンの移動を促進した系も提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような反応性二重結合を持った化合物の共重合体においては、架橋点や重合した主鎖の構造によってオキシアルキレン鎖の運動の制限が起こるため高いイオン伝導性が得ることができず、また機械的強度が得られにくいという欠点があった。

【0013】また、架橋方法として使用されるイソシアネートは反応性が高く、水分の管理や使用するイソシアネート自身の活性度の管理などを材料調合時に行なわなければ、再現性のある架橋状態を実現することは困難である。さらに、ウレタン架橋体を電池に使用した場合、ウレタン結合中の活性水素が電気化学反応により分解、切断を起こし高分子固体電解質が安定性にかけるとい

課題があった。

【0014】さらに溶媒を混合した系では、溶媒がマトリックス中から抜け出してくることによって電解質としての性質が変化するという課題があった。

【0015】本発明の目的は上記欠点を解消し、製造時に取扱いが容易で、室温で高いイオン伝導性を有し、かつ安定な高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明は、ビニルポリマーの主鎖とポリ（アルキレンオキサイド）構造からなる側鎖をもった高分子に、アルカリ金属塩を溶解した高沸点溶媒が保持される構成を有する。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン、またはオキシプロピレンのホモポリマー、または両者のランダムコポリマーとし、オキシアルキレン部分の結晶化を抑えている。

【0017】また、混合する高沸点溶媒としては、ポリエチレンオキサイドジメチルエーテル、ポリプロピレンオキサイドジメチルエーテル、またはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダムコポリマーのジメチルエーテルであり、オキシアルキレンからなる繰り返しユニット数が4から15であるものの中から少なくとも1種類が選ばれ、ネットワーク構造を有する高分子量化合物中に保持される。

【0018】

【作用】ビニルポリマーを主鎖として機械的強度を確保し、側鎖のポリ（オキシアルキレン）構造によってアルカリ金属塩を溶解した高沸点溶媒と親和性をもたせて溶媒が保持させることが可能である。また、側鎖のポリ（オキシアルキレン）鎖がセグメント運動可能な構造であるためにイオン伝導を助ける。さらに、高沸点溶媒は、高分子鎖とミクロ相分離構造をとって相溶し、溶媒部分の連続相が形成されることによりイオンの移動の導路が十分確保できる。

【0019】さらに、高分子のポリオキシアルキレン部分、および、高沸点溶媒として混合するポリアルキレン

オキサイドジメチルエーテルをそれぞれオキシエチレン、またはオキシプロピレンのホモポリマー、または両者のランダムコポリマーとすることで、低温での結晶化を抑え、イオン伝導性の向上が可能である。

【0020】

【実施例】以下、具体例について、詳細に述べる。

【0021】（実施例1）スチレンとヒドロキシスチレンのブロック共重合体の水酸基にポリエチレンオキサイドを添加した構造を有するグラフトコポリマー（Mw：30万）10gとトリフルオロメタンスルホン酸リチウム2gを溶解したジオキサン、エタノール混合溶液を調整し、さらに分子量200のポリエチレンオキサイドジメチルエーテル20gを混合した。Ti箔上にキャストし、80℃の真空乾燥器で8時間かけて溶媒を除去した。このようにして厚さ100μmの固体状の膜を作成した。操作は、アルゴン気流中で行ない、酸素及び水分の影響を抑えた。

【0022】このようにして得られた膜（厚さ：100μm）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において $1.5 \times 10^{-3}$  S/cmという電導度を得た。さらに-20℃において $2 \times 10^{-4}$  S/cmという値を得た。この膜の機械的強度は、引っ張り強度20kg/cm<sup>2</sup>を示した。

【0023】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後の重量の減少は認められず、25℃における電導度も変化しなかった。

【0024】（実施例2）スチレンとビニルアルコールのブロック共重合体の水酸基にエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体を添加した構造を有するグラフトコポリマー（Mw：20万）10gとトリフルオロメタンスルホン酸リチウム2gを溶解したジオキサン、エタノール混合溶液を調整し、さらに分子量230のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体のジメチルエーテル20gを混合した。Ti箔上にキャストし、80℃の真空乾燥器で8時間かけて溶媒を除去した。このようにして厚さ150μmの固体状の膜を作成した。操作は、アルゴン気流中で行ない、酸素及び水分の影響を抑えた。

【0025】このようにして得られた膜（厚さ：150μm）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において $1 \times 10^{-3}$  S/cmという電導度を得た。さらに-20℃において $1 \times 10^{-4}$  S/cmという値を得た。この膜の機械的強度は、引っ張り強度で30kg/cm<sup>2</sup>を示した。

【0026】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後の重量の減少は認められず、25℃における電導度も変化しなかった。

【0027】

【比較例】10gのポリ（オキシエチレン）ジメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子



量：536、新中村化学工業）と30gのポリ（メトキシオキシエチレン）メタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子量：468、新中村化学工業）と2gのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶解した分子量200のポリエチレンオキサイドジメチルエーテル20gを混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上に直径20mmの円あたり0.2gを流し込んで、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行い酸素及び水分の影響を抑えた。

【0028】このようにして得られた膜（厚さ：200 $\mu$ m）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において $1 \times 10^{-3}$  S/cmという電導度を得た。さらに-20℃において $6 \times 10^{-4}$  S/cmという値を得た。この膜の機

械的強度は、引っ張り強度で15kg cm<sup>-2</sup>を示した。

【0029】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後に10%の重量の減少があった。25℃における電導度が $8 \times 10^{-4}$  S/cmとなった。

【0030】

【発明の効果】以上のようにオキシアルキレン構造を持った側鎖を有する高分子にアルカリ金属塩を混合した高沸点溶媒を保持させることによって、イオンの解離性、移動度が向上し、飛躍的に高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質を作成することができる。したがって、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の高分子固体電解質に適するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内